

Travaux dirigés de cristallographie I : S₁/SMP

SÉRIE N° 1

✓ Exercice 1 :

Indiquer quel est le type de liaison qui unit les atomes dans les composés suivants et justifier :

a) I₂ b) NaF c) BaCl₂ d) PCl₃ e) K₂S

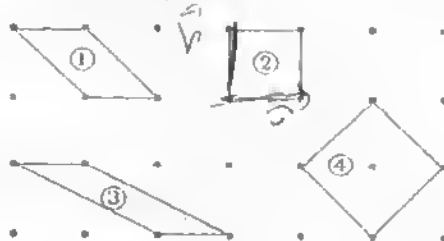
✓ $EN(F) = 4$, $EN(Na) = 0,9$

$EN(Cl) = 3,0$ $EN(Ba) = 0,9$

$EN(K) = 0,8$ $EN(S) = 2,5$

✓ Exercice 2 :

On considère le réseau bidimensionnel suivant :



✓ • Combien de nœuds contiennent les mailles représentées ?

✓ • Quelle est la multiplicité de ces mailles ?

✓ • Quelle est la surface de ces mailles (donnée par le produit scalaire des vecteurs qui les définissent) ?

Exercice 3 :

On considère deux cristaux plans composés d'atomes identiques, symbolisés par des cercles :

??



et



Cristal 1

Cristal 2

- Déterminer le réseau de chacun de ces cristaux. Représenter la maille élémentaire.
- Représenter le motif. Combien d'atomes possède-t-il ?

Exercice 4 :

- 1) Soit le repère cristallographique orthogonal \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Représenter :
- Les directions des rangées suivantes : $[001]$, $[111]$; $[210]$ et $[100]$
 - Les plans d'indices (hkl) suivants : (100) , (110) et (111)

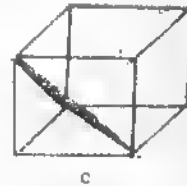
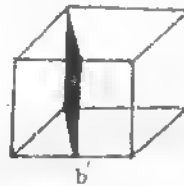
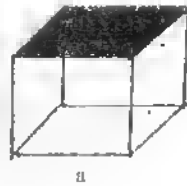
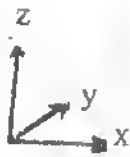
- 2) a) Indexer les plans réticulaires qui déterminent respectivement sur les axes ox , oy et oz les segments :

$$\frac{\vec{a}}{2}, \vec{b}, 2\vec{c}; 3\vec{a}, \vec{b}, \infty\vec{c}$$

$$\frac{\vec{a}}{3}, \vec{b}, \vec{c} \text{ et } 2\vec{a}, 6\vec{b}, 3\vec{c}$$

- b) Tracer ces plans.

- 3) Déterminer les indices de Miller des plans suivants :



Exercice 5 :

Soit un plan de la famille (hkl) contenant les nœuds : $1/2 \ 3/2 \ 0$; $1 \ 1 \ 1$; $0 \ 1/2 \ 1/2$

- 1- Indiquer le réseau de bravais

- 2- Déterminer les indices hkl de cette famille et le numéro de ce plan dans la famille

Exercice 6 :

Soit un plan de la famille (hkl) contenant les nœuds : $1 \ 2 \ 0$; $1 \ 1 \ 2$; $3/2 \ 1/2 \ 1/2$

- 1- Indiquer le réseau de bravais

- 2- Déterminer les indices hkl de cette famille et le numéro de ce plan dans la famille

Exercice 7 :

On considère un réseau orthorhombique décrit par une maille de paramètres $(a \ b \ c)$

- 1- Construire les plans réticulaires ayant les numéros -1 ; 0 et 1 dans la famille $0 \ 3 \ 1$

- 2- Calculer la distance entre ces plans

soit

TRAVAUX DIRIGÉS DE Cristallographie 1 : S3/SMP

SÉRIE N° 2

Exercice 1 :

Pour le Platine (Pt) et le césium (Cs), on dispose des données suivantes à 293 K :

Platine	Césium
$M = 195,1 \text{ g mol}^{-1}$;	$M = 132,9 \text{ g mol}^{-1}$;
Masse volumique $\rho = 21440 \text{ Kg m}^{-3}$;	masse volumique $\rho = 2020 \text{ Kg m}^{-3}$;
Paramètre de maille $a = 392,4 \text{ pm}$ (pas de $\sqrt{2}$)	paramètre de maille cubique $a = 608,0 \text{ pm}$.

- ✓ 1) En déduire le type de réseau pour ces deux métaux.
- ✓ 2) Dessiner la maille usuelle de ces réseaux et représenter la projection sur le plan xoy.
- ✓ 3) Quel est le rayon métallique du platine et du césium ?
- ✓ 4) Quelle est la coordination du platine et du césium dans ces structures ?
- ✓ 5) Quelle est la compacité de ces deux structures ?

Exercice 2 :

Le métal magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale.

- ✓ 1) Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).
- ✓ 2) Montrer que la relation donnant la hauteur h de la maille en fonction de la distance interatomique d peut se mettre sous la forme $h = k \cdot d$, k étant une constante dont on donnera la valeur exacte.
- ✓ 3) Calculer la compacité ou coefficient de remplissage de la structure.
- ✓ 4) La densité du magnésium métal par rapport à l'eau est $d_{Mg} \approx 1,7$. En déduire une valeur approchée du rayon atomique du magnésium. On donne : $M(\text{Mg}) \approx 24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 :

Le zinc cristallise dans le système hexagonal compact. Les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X fournissent : $a = 2,665 \text{ Å}$ et $c = 4,947 \text{ Å}$.

- ✓ 1) En déduire une valeur du rayon atomique du zinc.
- ✓ 2) S'agit-il d'un empilement le idéal ?
- ✓ 3) En déduire la masse volumique du zinc déduite des données expérimentales.

Donnée : $M(\text{Zn}) = 65,36 \text{ g mol}^{-1}$, $(\rho)_{exp} = 7,14 \text{ g cm}^{-3}$

✓

Exercice 4 :

Déterminer la position et le nombre des sites octaédriques et tétraédriques dans un empilement hexagonal compact d'atomes de même nature.

Exercice 5 :

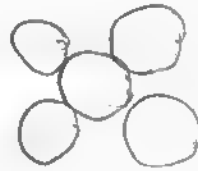
Déterminer, dans un empilement compact d'atomes de même nature de rayon R , le rayon maximal (en fonction de R ...) de l'atome pouvant occuper un site octaédrique et tétraédrique.

Exercice 6 :

Soient X les atomes formant l'empilement cubique faces centrées et M les atomes occupant les lacunes tétraédriques ou octaédriques:

- 1) Quelles sont les formules lorsque les lacunes tétraédriques sont occupées à : 50%, 75%, 33,3% et 25 %
- 2) Même question pour les lacunes octaédriques.

WWW.EASYCOURS.COM



* لا يفشل أبداً إنسانٌ يحاول
ثم يحاول

serie (2)



TRAVAUX DIRIGÉS DE Cristallographie I : S₃/SMP
SÉRIE N° 3

Exercice 1 :

- ✓ a) Connaissant les rayons ioniques de Ag^+ (1,26 Å), Na^+ (0,95 Å), Cs^+ (1,69 Å) et Br^- (1,95 Å), quelles structures peut-on prévoir pour les cristaux AgBr , NaBr et CsBr ?
- ✓ b) Calculer la compacité C de ces différents cristaux.

Exercice 2 :

Le sulfure de plomb PbS ou galène possède une structure de type chlorure de sodium.

- ✓ a) Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.
- ✓ b) Donner la coordinence des ions dans cette structure.
- ✗ c) Dans le modèle du cristal ionique parfait, montrer que la structure chlorure de sodium est adaptée lorsque le rayon r^- de l'anion et le rayon r^+ du cation sont tels que :

$$0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

On établira bien l'origine et la valeur de chacune des bornes de cet intervalle. La structure de type chlorure de sodium est-elle adaptée, d'après les valeurs $r_{\text{Pb}^{2+}} = 118$ pm et $r_{\text{S}^{2-}} = 184$ pm des rayons ioniques ?

- d) Calculer la masse volumique de la galène. La comparer avec la valeur expérimentale : $\rho = 7,58 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

La blende est un minéral naturel de zinc de formule ZnS . Le rayon de l'ion Zn^{2+} est $r_{\text{Zn}^{2+}} = 74$ pm.

- e) Pourquoi la blende ne peut-elle pas posséder la même structure cristallographique que la galène ? Quelle est la coordinence alors adoptée par les ions ?
- f) Sachant que les ions S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et d'après la coordinence établie à la question précédente, déterminer quel type d'interstices du réseau des anions S^{2-} est occupé par les cations Zn^{2+} . Combien d'interstices de ce type sont occupés dans une maille ? Justifier.
- g) Dessiner la maille élémentaire de la blende.
- h) Déterminer sa masse volumique.

TRAVAUX DIRIGÉS DE CRISTALLOCHIMIE I : S₃/SMP
SÉRIE N° 4

Exercice 1 :

La thorine (ThO₂) cristallise dans le type fluorine ($\rho = 9,86 \text{ g.cm}^{-3}$).

- Quel est le paramètre de maille de la thorine ? On donne :
On donne : $M_{\text{Th}} = 232 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Calculer le paramètre théorique de la maille, sachant que : $r_{\text{Th}^{4+}} = 0,99 \text{ \AA}$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$.
- Comment peut-on expliquer la différence observée ?

Exercice 2 :

L'oxyde de sodium Na₂O cristallise dans une structure type « anti-fluorine » : les ions O²⁻ forment un réseau cfc et les ions Na⁺ occupent les sites tétraédriques de ce réseau.

- Quel est le nombre d'unités formulaires Na₂O par maille ?
- Quelles sont les coordinences des ions Na⁺ et O²⁻ ?
- Calculer le rayon ionique de l'ion Na⁺ dans cette structure.

Données : $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$

Masse volumique expérimentale : $\rho = 2270 \text{ kg m}^{-3}$.

Exercice 3 :

Soit un composé ionique de système cubique. Il est formé de cation A²⁺ et d'anions B⁻ dont les rayons sont les suivants :

$$r_{\text{A}^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{B}^{-}} = 1,81 \text{ \AA}$$

- Dans quel(s) type de structure ce composé pourrait-il cristalliser ?
- Dessiner clairement la (ou les) maille(s) correspondante(s), en prenant l'origine sur un anion.
- Quel est le paramètre de la maille ?
- Sachant que le composé a une masse moléculaire de 172,793 g et une masse volumique de $2,952 \text{ g/cm}^3$; déterminer la structure réelle du composé.
- Dessiner clairement la projection de la maille sur le plan cristallographique (001).
- Quelle est la relation qui existe entre les charges nettes x et y ?

Exercice 4 :

NiAs (nickeline) cristallise avec une symétrie hexagonale. As forme un réseau hexagonal compact. Ni occupe tous les sites octaédriques.

- Représenter la maille en perspective.
- Donner les coordonnées réduites de Ni et As.
- Quel est le nombre de motifs NiAs par maille.
- Quelle est la coordinence des atomes Ni et As.
- Après translation de $(\frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{4})$, donner les nouvelles coordonnées réduites de As et Ni.

Exercice 5 :

La blende et la wurtzite sont 2 variétés allotropiques de ZnS. ZnS blende est de symétrie cubique et ZnS wurtzite est de symétrie hexagonale.

On donne pour la wurtzite :

$a = 3,836 \text{ \AA}$; $c = 6,277 \text{ \AA}$; $M(\text{Zn}) : 65,37 \text{ g/mole}$; $M(\text{S}) : 32,06 \text{ g/mole}$

$\text{S}^{2-} : (000) (\frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{2})$; $\text{Zn}^{2+} : (0 \ 0 \ \frac{3}{8}) (\frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{7}{8})$.

W/S
W/W
W/W

- 1) Représenter soigneusement la maille élémentaire en perspective. Quelle est la coordonnée des ions Zn^{2+} et S^{2-} ?
- 2) Donner la nature et le pourcentage des sites occupés par le zinc. Quelle est la coordonnée des ions Zn^{2+} et S^{2-} ?
- 3) Calculer le nombre de motifs par maille.
- 4) Calculer la masse volumique. Que peut-on déduire quant à la stabilité sous haute pression des 2 variétés de ZnS . On donne $\rho_{blend} = 4,11 \text{ g/cm}^3$.

Exercice 6 :

Le carbone existe sous deux variétés allotropiques à température ambiante et sous la pression atmosphérique :

- une forme métastable, le diamant : le réseau est cubique à faces centrées, de paramètre $a = 356 \text{ pm}$, et le motif contient deux atomes, de coordonnées $(0,0,0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$.
- une forme stable, le graphite : le réseau est hexagonal. Il peut être considéré comme un assemblage de feuillets distants de $c = 335 \text{ pm}$, la distance entre deux atomes de carbone dans un feuillet étant de $b = 142 \text{ pm}$.

Le silicium cristallise selon la structure diamant, avec un paramètre $a' = 357 \text{ pm}$.

- 1) Dessiner une maille élémentaire du carbone diamant, d'après la description précédente.
 - a) Combien d'atomes de carbone ou de silicium y a-t-il dans cette maille élémentaire ?
 - b) Quelle est la coordonnée d'un atome dans le cristal ?
 - c) Calculer le rayon d'un atome de carbone et celui d'un atome de silicium. Comparer. De quel rayon atomique s'agit-il ici ? Justifier.
 - d) Calculer la compacité dans la structure diamant. Commenter.
- 2) Dessiner une maille élémentaire hexagonale du graphite
 - a) Déterminer les paramètres de maille
 - b) Calculer le nombre d'atomes de carbone qu'elle contient.
 - c) Quelle est la coordonnée d'un atome dans le cristal ?
 - d) Calculer le rayon d'un atome de carbone et comparer avec la valeur trouvée pour le diamant. Interpréter la différence observée.
 - e) Montrer qu'on peut définir un deuxième type de rayon atomique pour l'atome de carbone dans le graphite. Calculer ce rayon.
- 3) Calculer les masses volumiques du diamant, du silicium et du graphite, sachant que les masses molaires du carbone et du silicium sont respectivement de $12,0$ et $28,1 \text{ g/mol}$.

Exercice 1:

Composé	nature des atomes	différence d'électronégativité Δx	type de liaison
I_2	non métal	$\Delta x = 0$	covalente apolaire car les atomes sont identiques
NaF	Na: métal F: non métal	$\Delta x = E_N(F) - E_N(Na)$ $= 4,0 - 0,9 = 3,1$ $3,1 > 2,9$	ionique
$BaCl_2$	Ba: métal Cl_2 : non métal	$\Delta x = E_N(Cl) - E_N(Ba)$ $= 3,0 - 0,9 = 2,1$ $1,6 < 2,1 < 2,9$	ionique à caractère covalent
PCl_3	P: non métal Cl_3 : " "		
K_2S	K: métal S: non métal	$\Delta x = E_N(S) - E_N(K)$ $= 2,5 - 0,8 = 1,7$ $1,6 < \Delta x < 2,9$	ionique à caractère covalent

Exercice 2:

maillage	nombre de nœuds / mailles	multipliquité (n) de la maille	Surface de la maille
①	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$	1 nœud simple	1 Se
②	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$	4 nœuds simple	4 Se
③	$4 \cdot \frac{1}{4} = 1$	1 nœud simple	1 Se
④	$(4 \cdot \frac{1}{4}) + 1 = 2$	2 nœuds double	2 Se

* multipliquité n est le nombre de nœuds / maille

* La surface S d'une maille de multipliquité n est égal à n Se. Se est la surface de la maille élémentaire appelée surface de référence.

* Les vecteurs définissant la maille ② sont les plus petits vecteurs permettant de reproduire le réseau. La maille ② est donc une maille élémentaire dont la surface est la surface de référence Se

Développement

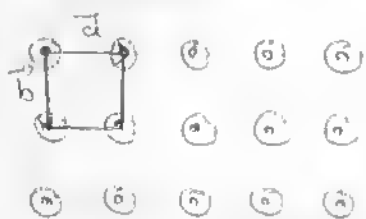
Formule de Taylor

serie de Fourier

serie de Laurent

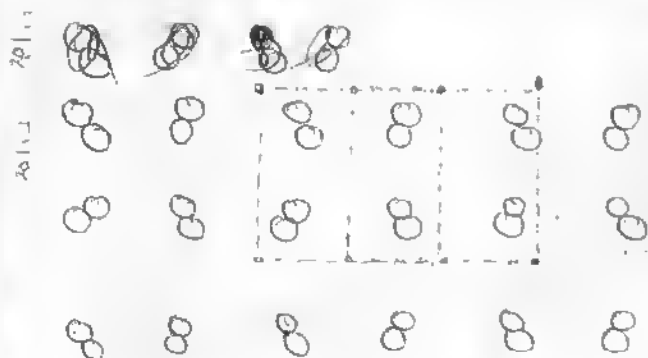
①

Exercice 3



- Les noeuds sont confondues avec les centres des atomes
- La maille élémentaire est donc le carré défini par les vecteurs indiqués au dessus \vec{a} et \vec{b}

Exercice 4

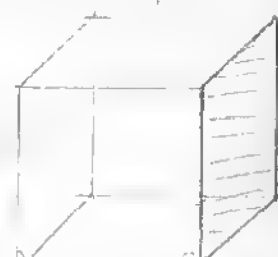
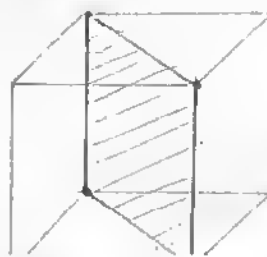
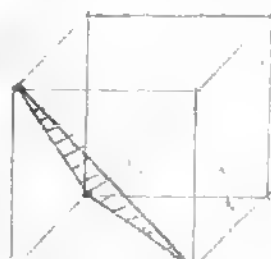
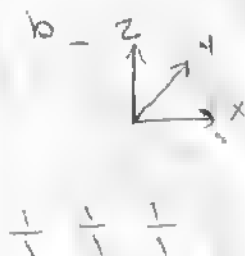
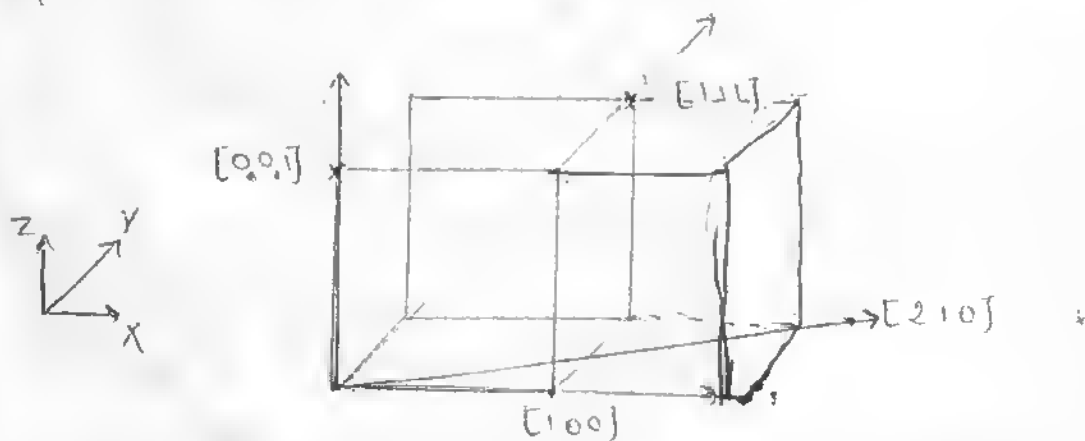


maille élémentaire motif plus complexe : il contient 8 atomes



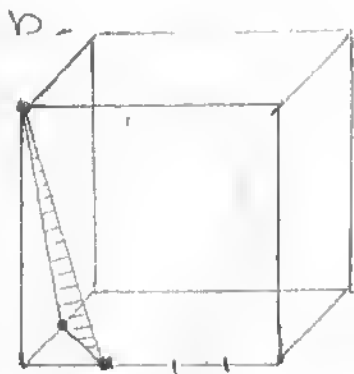
Exercice 4 :

a- Une rangée $[uvw]$ est la droite qui passe par l'origine et par le point de coordonnées uvw

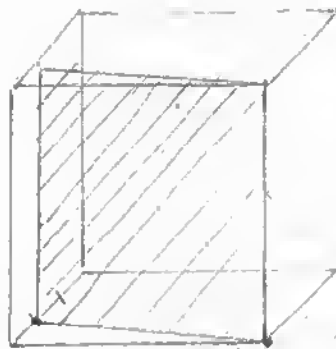


② - Un plan (hkl) déterminé sur les axes OX, OY, OZ les segments $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}$ et $\frac{c}{l}$

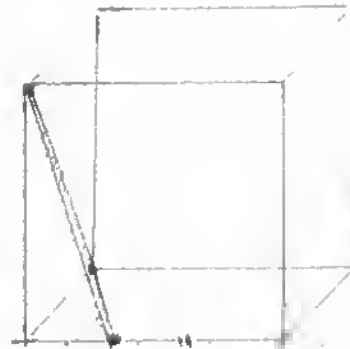
$x\vec{a}$	$y\vec{b}$	$z\vec{c}$	Inverse des longueurs			Indice de Miller (hkl)		
$\frac{1}{2}$	1	2	2	1	$\frac{1}{2}$	(4 2 1)		
3	1	∞	$\frac{1}{3}$	1	0	(1 3 0)		
$\frac{1}{3}$	1	1	3	1	1	(3 1 1)		
2	6	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	(3 1 2)		



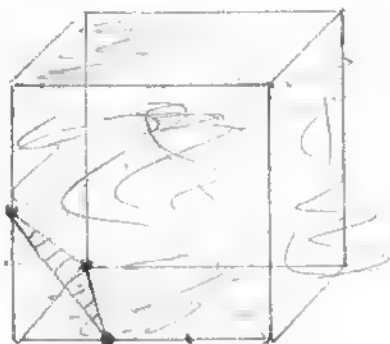
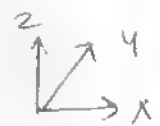
(421)



(130)



(311)



(312)

WWW.EASYCOURS.COM

3 - a : (001) et b : (210) et c : (111).

Exercice 5 :

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ face π

$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ face a

$(1, 0, 1)$ face b

WWW.EASYCOURS.COM

Les nœuds $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0)$ se trouvent en position demi
 les faces c et a de la maille sont donc centrées et par conséquent
 la face b est également remplie. Le réseau de Bravais est donc
 à faces centrées (F) et alors la maille est soit cubique, soit
 orthorhombique.

② - Soit $m \in \mathbb{Z}$ le numéro de la famille (hkl) dans lequel
 se trouvent les nœuds $(\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0)$ et $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ et (111)

$$\begin{cases} \frac{h}{2} + \frac{3}{2}k = m \\ \frac{k}{2} + \frac{l}{2} = m \\ h + k + l = m \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} h + 3k = 2m \\ h + k + l = m \\ k + l = 2m \end{cases} \rightarrow \begin{cases} h + 3k = 2m & \textcircled{a} \\ 2h + 2k + 2l = 2m & \textcircled{b} \\ k + l = 2m & \textcircled{c} \end{cases}$$

$$\textcircled{a} - \textcircled{c} \Rightarrow h + 3k - k - l \Rightarrow h + 2k - l = 0 \quad \textcircled{a'}$$

$$\textcircled{b} - \textcircled{c} \Rightarrow 2h + 2k + 2l - k - l \Rightarrow 2h + k + l = 0 \quad \textcircled{b'}$$

$$\textcircled{a'} + \textcircled{b'} \Rightarrow 3h + 3k = 0 \Rightarrow \boxed{h = -k}$$

$$\textcircled{b'} - \textcircled{a'} \Rightarrow 2h + k + 2l - h - 2k = 0 \Rightarrow h - k + 2l = 0 \Rightarrow 2h + 2l = 0 \\ \Rightarrow h = -l = -k \Rightarrow \boxed{k = l}$$

Si on prend l'entier l le plus petit ($l = 1$)

$$(hkl) = (-111)$$

les nœuds $(\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0)$ (111) et $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \in$ au plan $m = 1$
 de la famille (-111)

Exercice 6 :

① - Les nœuds $\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ étant en position centrale dans la maille
 celle-ci est centrée (I).

Le réseau de Bravais est centré, la maille est cubique ou
 orthorhombique.

$$h + 2k = m$$

$$2h + 4k = 2m \quad (1)$$

$$h + k + 2l = m \Rightarrow 2h + 2k + 4l = 2m \quad (2)$$

$$3h + k + l = 2m \quad 3h + k + l = 2m \quad (3)$$

$$(1) - (2) \Leftrightarrow 2h + 4k = 2h + 2k + 4l \Rightarrow k = 2l$$

$$1 - 3 \Leftrightarrow 2h + 2k = 3h + k + l \Rightarrow 5l = h = \frac{2}{5}k$$

En prenons l'entier le plus petit ($l=1$)

$$(h, k, l) = (5, 2, 1)$$

Les vecteurs $(1, 2, 0)$, $(1, 1, 2)$ et $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \in$ au plan $m=3$ de la famille $(5, 2, 1)$.

Exercice 4

a) Les plans de la famille $(0, 3, 1)$ sont parallèles à l'axe de la maille

- plan 0 ($m=0$)

Ce plan passe par l'origine et un point de coordonnées (y, y, y)

$$h \cdot 0 + 3y + 1 \cdot y = 0 \Rightarrow 3y + y = 0$$

$$\text{Si } y = 1 \Rightarrow y = -\frac{1}{3}$$

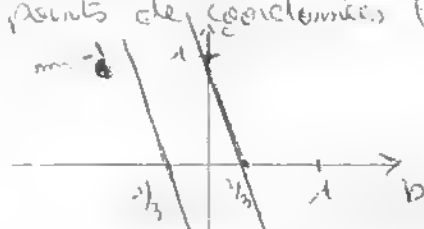


- plan 1 ($m=1$)

Ce plan passe par des points de coordonnées $(0, y, z)$ tels que :

$$3y + z = 1$$

$$\text{Si } z = 0 \Rightarrow y = \frac{1}{3}$$



- plan \mathcal{D} : $m = -1$

Ce plan passe par des points de coordonnées $(0, y, z)$ tels que,

$$3y + z = -1 \quad \text{si } z = 0 \Rightarrow y = -\frac{1}{3}$$

$$y = 0 \Rightarrow z = -1$$

② - La distance interplanaire d pour un système orthorombique est donnée par la formule

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

$$(hkl) = (031)$$

$$\Rightarrow d = \frac{1}{\sqrt{\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} = \frac{bc}{\sqrt{l^2 b^2 + k^2 c^2}} = \boxed{\frac{bc}{\sqrt{b^2 + 9c^2}}}$$

① -
$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V}$$

Pour connaître le type de réseau, il faut calculer le nombre de motifs Z par maille

Type de réseau	HC (pseudo maille)	CFC	CC
nombre de motifs Z	2	4	2

$$\Rightarrow Z = \frac{\rho \cdot N \cdot V}{M} = \frac{\rho N a^3}{M}$$

• Platine:

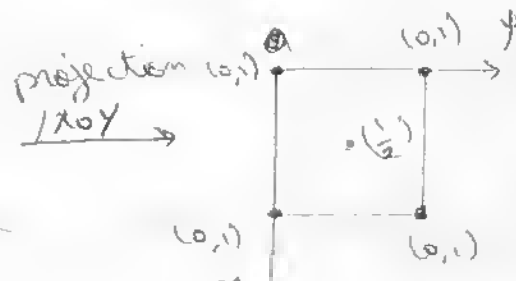
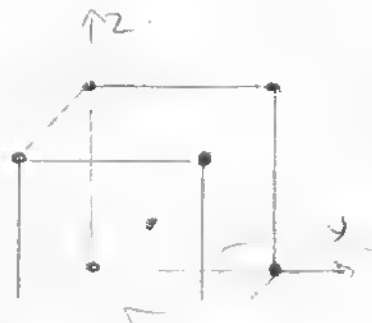
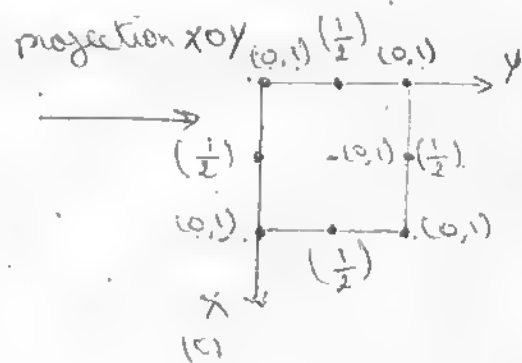
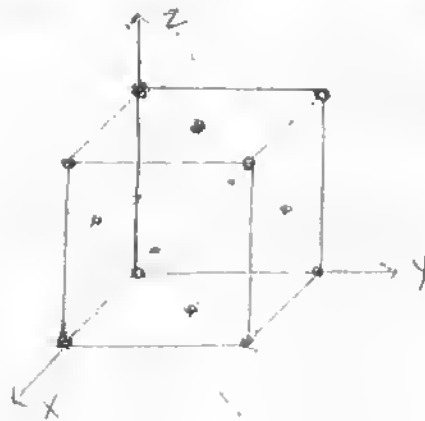
$$Z = \frac{21440 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot (3,924 \cdot 10^{-10})^3}{195,1 \cdot 10^{-3}} = 3,99 \approx 4 \Rightarrow \text{CFC}$$

$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

~~le type~~ Césium:
$$Z = \frac{2020 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot (6,08 \cdot 10^{-10})^3}{132,9 \cdot 10^{-3}} = 2,056 \approx 2$$

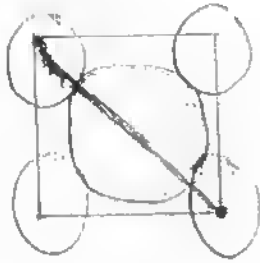
\Rightarrow Le type du réseau du Césium est corps centré \rightarrow Cubique centré CC

② -



3- Dans la maille CFC, les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face.

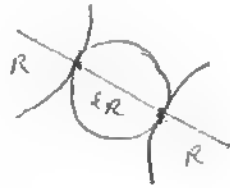
WWW.EASYCOURS.COM



$$d = a\sqrt{2} = 4R$$

$$\Rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 138,7 \text{ pm} = 1,387 \text{ \AA}$$

Les atomes sont tangents suivant la diagonale principale de la maille.



$$4R = a\sqrt{3} = D$$

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 263,2 \text{ pm} = 2,632 \text{ \AA}$$

4- La coordination est le nombre d'atomes voisins les plus proches et équidistants que possède un atome du réseau.

- L'atome du milieu de la face est entourée de 12 atomes à la même distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, donc la coordination est 12.

- L'atome au centre de la maille CC est entourée par 8 atomes à la même distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, donc la coordination est 8.

$$5- C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{V} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

• Platine: $Z = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\frac{4^2 \pi}{3} \frac{a^3 \cdot 2\sqrt{2}}{4^3}}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

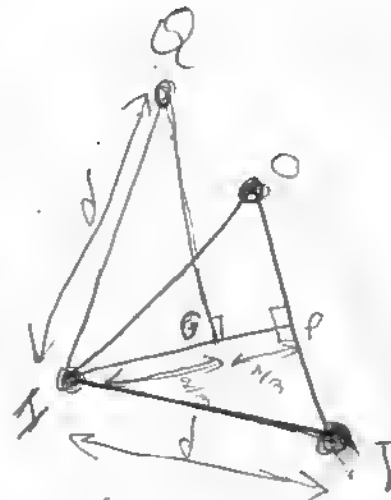
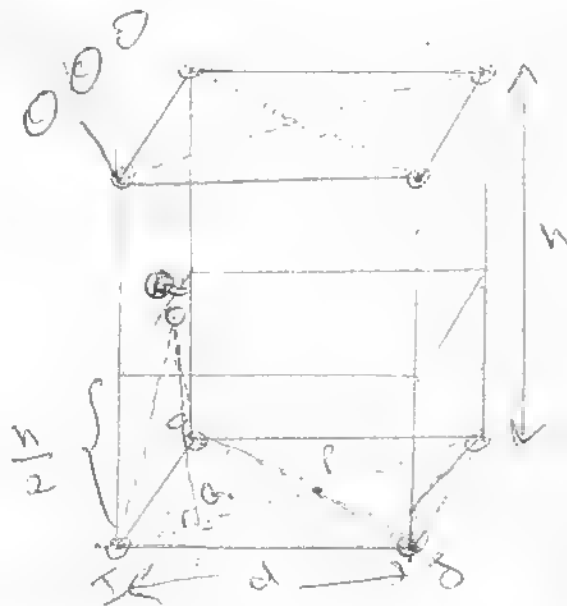
$C = 74\%$ (taux de compacité).

26% de vides, l'acine

• Césium: $C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{a^3 \cdot 3\sqrt{3}}{4^3}}{3 \cdot 4^3 \cdot 0^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{6} = 0,68$
 $\Rightarrow C = 68\%$

Ces vides ont 2 formes: tétraédrique ou octaédrique.

WWW.EASYCOURS.COM



c'est une façon déformée de poser la question concernant l'établissement du rapport $\frac{c}{a}$

* Q est une sphère emboîtée sur C, I et G, le tétraèdre CIG est un tétraèdre régulier donc $CI = IG = d = 2R$ distance
* (G, est le barycentre du triangle équilatéral CIG)
si on se place dans le triangle rectangle QIG,

$$(CG)^2 + (IG)^2 = (IQ)^2 = d^2 \quad (1)$$

* IP est une hauteur et médiane du triangle équilatéral CIG

$$IP = \frac{d\sqrt{3}}{2} \quad \left(\begin{array}{l} IP^2 + (\frac{d}{2})^2 = d^2 \\ IP^2 = d^2 - (\frac{d}{2})^2 = d^2 - \frac{d^2}{4} \Rightarrow IP = \frac{d\sqrt{3}}{2} \end{array} \right)$$

$$* G, I = \frac{2}{3} IP = \frac{2}{3} \cdot \frac{d\sqrt{3}}{2} = \frac{d\sqrt{3}}{3} = \frac{d}{\sqrt{3}}$$

$$(1) \Rightarrow (CG)^2 = \left(\frac{h}{2}\right)^2 + d^2 - \left(\frac{d}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{2}{3} d^2$$

$$h = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} d \rightarrow \frac{c}{a} = 1,63 \quad \left[K = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63 \right]$$

$$3 - \left(\frac{Z \cdot V_{mille}}{N \cdot V_{mille}} \right) = d \frac{L \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{N \cdot d \cdot d \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot h} = \frac{\pi d^3}{3 d^3 \sqrt{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\pi}{3\sqrt{2}}} = 0,74$$

La compacité est de 74% c'est une structure compacte

$$4 - \rho = \frac{Z \cdot M(M_0)}{V \cdot 8 R^3 \sqrt{2}} = \frac{M(M_0)}{N R^3 4 \sqrt{2}} \quad d = 2R \quad R = 2,27 \text{ pm}$$

$$= \frac{M(M_0)}{N R^3 4 \sqrt{2}} = 1,71 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3 \quad R = \sqrt[3]{\frac{M(M_0)}{4 \sqrt{2} \cdot N \cdot \rho}} = 0,16 \text{ nm}$$

① - Dans le système H.C, les atomes sont tangents suivant l'arête a de la maille H.C. $a = 2r_{Zn} \Rightarrow r_{Zn} = \frac{a}{2} = 1,332 \text{ \AA}$

② - Empilement H.C (idéal) : $c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow \frac{c}{a} = 1,633$

Expérimentalement : $\frac{c}{a} = 1,856$ l'empilement réalisé par les atomes de Zinc, n'est pas idéal, il est étiré dans la direction c .

3 - $\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V} = \frac{6 \cdot M(Zn)}{N \cdot \frac{a^3}{3\sqrt{3}}} = \frac{4 \times 65,36 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3} \cdot (6,02 \cdot 10^{23}) \cdot (2,665 \cdot 10^{-10})^3} = 4,947 \cdot 10^3$

• Si on raisonne sur la petite maille H.C on a $V = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} c$

— $\rho = \frac{Z \cdot M(Zn)}{N \cdot a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}}$

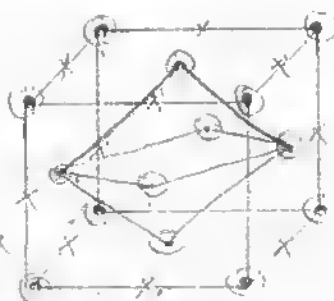
• Si on raisonne sur la grande maille H.C. $\rho = \frac{6 \cdot M(Zn)}{N \cdot 8a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{2 \cdot M(Zn)}{N a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}}$

Exercice 5:

Les structures FCC et H.C découlent de même empilement compact, on peut le calculer dans le cas de l'empilement CFC

Les sites octa dans un CFC se trouvent au milieu des arêtes

$(12 \cdot \frac{1}{4}) = 3$ et au centre du cube $(1 \cdot 1) = 1$



R est le rayon de l'atome de l'empilement et r le rayon de l'atome interstitiel qui se situe dans le site (octa ou tétra) octaédrique

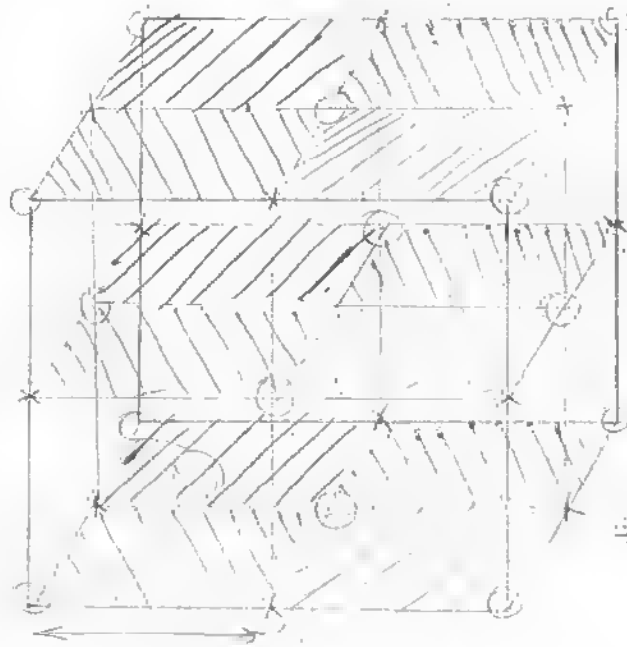
donc on a total 4 sites oct / maille CFC

* $4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} R$

* $R + 2r + R = a \Rightarrow 2(R + r) = a = 2\sqrt{2} R$

$\Rightarrow (R + r) = \sqrt{2} R \Rightarrow r = R(\sqrt{2} - 1) \Rightarrow \frac{r}{R} \approx 0,414$

Dans un CFC on trouve au centre des 6 petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$



$$\frac{a}{2}$$

$$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2\sqrt{2}R$$

$$R + r = \frac{a}{4}\sqrt{3} = \frac{2\sqrt{2}R}{4}\sqrt{3}$$

$$\Rightarrow R + r = \frac{\sqrt{2}\sqrt{3}}{2}R$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$$

Exercice 6: $\frac{a}{2}$

Il faut connaître que dans un CFC

✓ le nombre de motifs / maille $Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

✓ " " " sites octaédriques : 4 sites octaédriques.

✓ " " " sites tétraédriques : 8 sites tétraédriques.

(1) Remplissage des sites octaédriques.

- Si tous les sites octaédriques sont occupés, 4 atomes A et 4 atomes B.



- Si 50% les sites octaédriques sont occupés, 4 atomes A et 2 atomes B.



- Si 75% les sites octaédriques sont occupés, 4 atomes A et $(\frac{3}{4} \cdot 4) = 3$ atomes B.



- Si 33% : 4 atomes A et $(\frac{1}{3} \cdot 4) = \frac{4}{3}$ atomes B $\rightarrow A_{12}B_4 = A_3B_1$

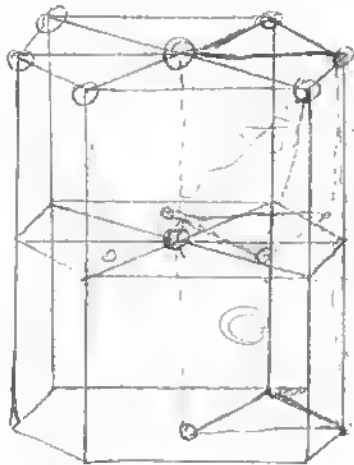
- Si 25% : " " " et $(\frac{1}{4} \cdot 4) = 1$ atome B $\rightarrow A_4B_1 = A_4B$

correction (2) - Si tous les sites octaédriques sont occupés, 4 atomes A et



ce qui correspond à 4 positions : $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6})$; $(0 \ 0 \ \frac{2}{6})$; $(0 \ 0 \ \frac{5}{6})$

$$(\frac{1}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{7}{6})$$



$\frac{3}{4}$

$\frac{1}{4}$

Il y a 2 sites [6] par pseudo maille : 1 site à $\frac{1}{4}$ et 1 site à $\frac{3}{4}$
de coord : $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{4})$ et $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{3}{4})$ resp

Dans la grande maille il y a :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{4} : 3 \cdot 1 = 3 \\ \frac{3}{4} : 3 \cdot 1 = 3 \end{array} \right\} 6 \text{ sites [6]}$$

Exercice ①:

a -

$$r_{Ag^+} = 1,26 \text{ \AA}$$

$$r_{Na^+} = 0,95 \text{ \AA}$$

$$r_{Cs^+} = 1,69 \text{ \AA}$$

$$r_{Br^-} = 1,95 \text{ \AA}$$

Coordination

4-4	6/6	8-8	$\frac{r^+}{r^-}$
0,285	0,414	0,732	1

type de structure

ZnS

NaCl

CsCl

$$\frac{r_{Ag^+}}{r_{Br^-}} = 0,646$$

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{Br^-}} = 0,487$$

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Br^-}} = 0,766$$

AgBr: structure type NaCl

NaBr: " " NaCl

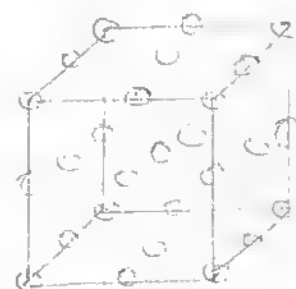
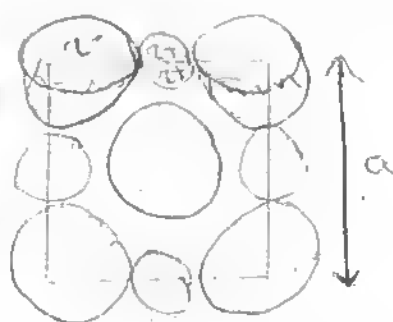
CsBr: " " CsCl

b -

$$C = \frac{Z \cdot V_{motif}}{V_{maille}}$$

Calculons a AgBr et NaBr (type NaCl)

WWW.EASYCOURS.COM

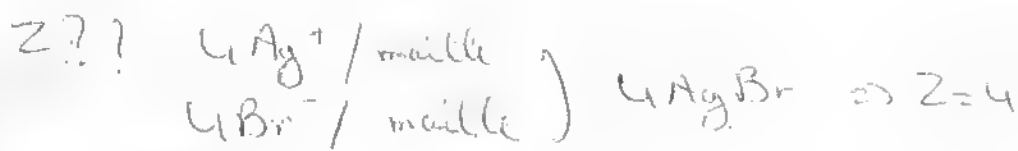


coupe d'une face

$$a = 2r_c + 2r_a$$

pour AgBr : $C = \frac{Z \cdot V_{motif}}{V_{maille}}$

14



$\Rightarrow C = 0,596$

pour NaBr: - 4Na^+ et $4\text{Br}^- / \text{maille} \Rightarrow Z=4$

- $a = 5,60 \text{ \AA} \Rightarrow V_{\text{maille}} = 195,1 \text{ \AA}^3$

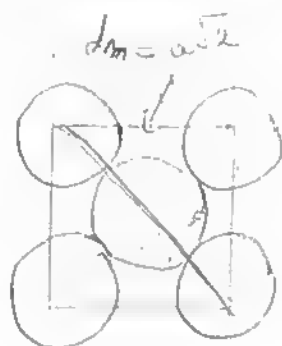
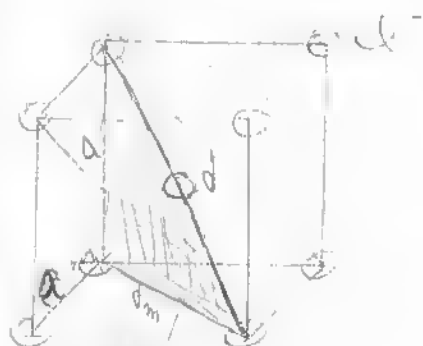
- $V_{\text{motif}} = 34,65 \text{ \AA}^3$

$C = \frac{Z \times V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{V_a}{V_m}$

$\Rightarrow C = 0,710$

$\Leftarrow \boxed{Z=4}$

* Calcul de d pour la structure de type CsCl :



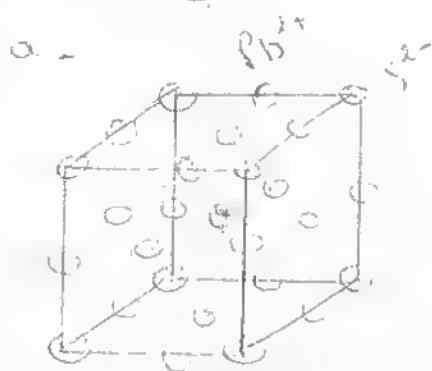
$a\sqrt{3} = 2r_c + 2r_a$

$a = \frac{1}{\sqrt{3}} (2r_c + 2r_a)$

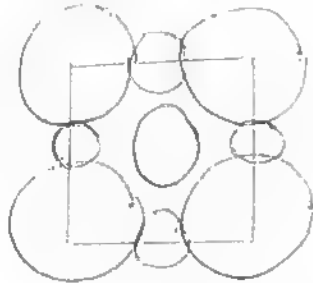
pour CsBr : - un Cs^+ et un $\text{Br}^- / \text{maille} \Rightarrow Z=1$
 - $a = 4,265 \text{ \AA}$

$V_{\text{maille}} = a^3$

Exercice 2.



1) Pb^{2+} (centre maille \Rightarrow entouree par 6 S^{2-} aux centres des faces) \Rightarrow coordination de $\text{Pb}^{2+} = 6$
 S^{2-} (centre face \Rightarrow entouree par 4 Pb^{2+} aux centres des arêtes)



$$- a = 2r^+ + 2r^-$$

$$- 4r^- < a\sqrt{2} \Rightarrow 4r^- < 2\sqrt{2} (r^+ + r^-)$$

$$\Rightarrow \frac{r^+}{r^-} > \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Lorsque le cation devient suffisamment gros par rapport à l'anion, une coexistence B-B devient possible. La borne inférieure du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ pour NaCl est donc en fait la borne inférieure de stabilité de la structure CsCl.

Or dans CsCl: $r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ (tangence selon la grande diagonale)

$$+ 2r^- < a$$

$$\Rightarrow \frac{r^+}{r^-} > \sqrt{3} - 1 = 0,732 \text{ pour la structure CsCl}$$

donc le domaine de stabilité de NaCl est :

$$0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

Pour la galène, on calcule $\frac{r_{Pb^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = 0,641$ qui est bien dans cet intervalle. La structure NaCl est adoptée pour PbS.

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V} = \frac{4 \cdot (M_{Pb^{2+}} + M_{S^{2-}})}{N [2(r_{Pb^{2+}} + r_{S^{2-}})]^3} = 7,22 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3 = \rho_{théor}$$

$$\rho_{exp} = 7,56 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$$

L'écart par rapport à la valeur expérimentale est d'environ 5%

$$\left(\frac{\rho_{exp} - \rho_{théor}}{\rho_{théor}} \cdot 100 \right) \text{ ce qui est significatif}$$

On en déduit que le modèle d'une tangence de sphères dures n'est pas parfaitement bien vérifié. Ceci peut s'expliquer par le fait que la liaison entre le soufre et le plomb possède un

e-

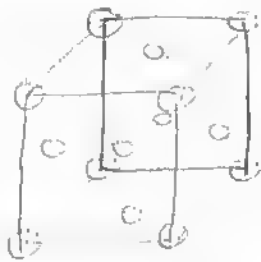
On calcule $\frac{r_{Zn^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = 0,402$

Le rapport est < à la borne 0,414 \Rightarrow Le cation Zn^{2+} est donc trop petit pour qu'il puisse être entouré par 6 anions.

La blende adopte donc une coordination inférieure à 6.

La coordination pour la blende est 4-4.

f- S^{2-} CFC



L'environnement régulier permettant

une coordination de 4 est le tétraèdre régulier.

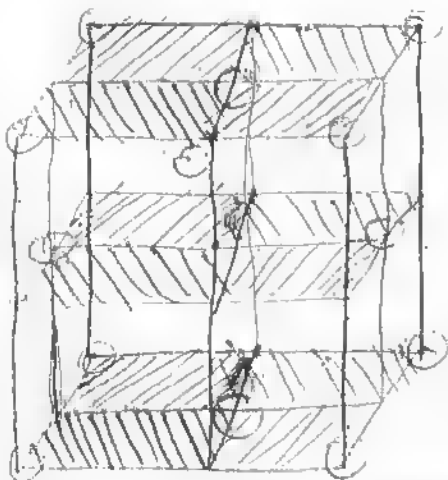
donc les cations Zn^{2+} sont situés dans ces sites tétraédriques.

Les ions S^{2-} forment un CFC $\Rightarrow 4 S^{2-}/maille$

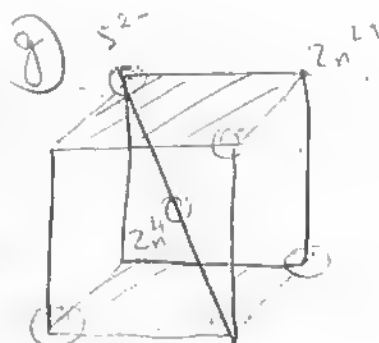
or il y a 2 sites tétra dans un CFC et pour respecter la

stoechiométrie de l'électroneutralité, il doit y avoir $4 Zn^{2+}/maille$

[Zn^{2+} occupent un site [4] sur 2]



$$S^{2-} : 6 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$



$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{S^{2-}} + r_{Zn^{2+}})$$

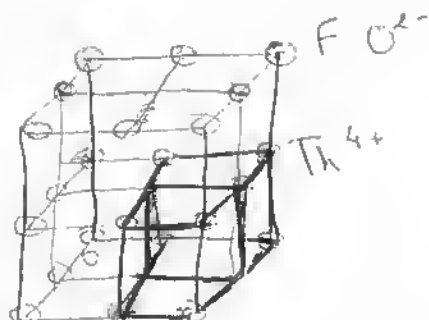
h)

$$\Rightarrow \rho = \frac{3\sqrt{3}}{N(r^+ + r^-)^3} \cdot 4(Zn) = 3,66 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$$

Exercice 2.



$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{ThO}_2}}{N \cdot a^3}$$

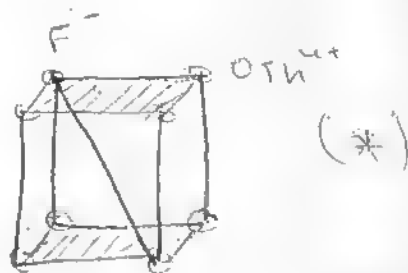


$$Z? : F^- : 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 8 / \text{maille}$$

$$\text{Ca}^{2+} : 4 / \text{maille}$$

$$\rightarrow \text{Ca}_4\text{F}_8 \text{ ou } 4 \text{ CaF}_2 \Rightarrow Z=4$$

fluorine : F^- : CFC sites oct.
 Ca^{2+} : 4 sites tet



$$\Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4(M_{\text{Th}} + 2M_{\text{F}})}{N \cdot \rho}} = 5,62 \text{ \AA} = a_{\text{exp}}$$

a th ?

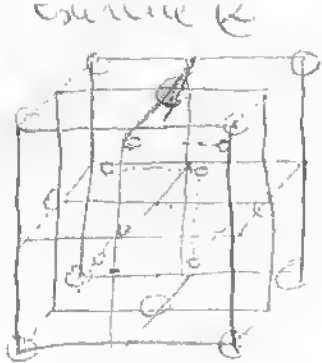
b -

Il y a tangence entre cation et anion selon la grande diagonale de la petite maille d'axe $\frac{a}{2}$ d'après (*)

Il y a un écart de 1,3% entre a_{exp} et a_{th} .

c -

Le cation Th^{4+} est cation très chargé \Rightarrow très polarisant.
 Par suite le caractère covalent de cet oxyde est très marqué : le modèle ionique est insuffisant pour bien rendre compte des résultats expérimentaux.



a -
 O^{2-}
 Na^+

$$\text{O}^{2-} : 8 \cdot \frac{1}{6} \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ O}^{2-} / \text{maille}$$

$$\text{Na}^+ : 2 \text{ Na}^+ / \text{maille}$$

$$\Rightarrow \text{Na}_2\text{O} \text{ ou } 4 \text{ Na}_2\text{O} \Rightarrow Z=4$$

b -

- Na^+ se trouvent dans les sites [4] donc coordination de $\text{Na}^+ = 4$

- O^{2-} a une coordination = 8

$$\rho = \frac{4 \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}}}{V_{\text{cell}} \cdot N_A} \Rightarrow \rho = 5,56 \text{ g/cm}^3$$

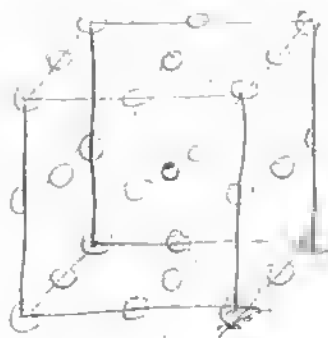
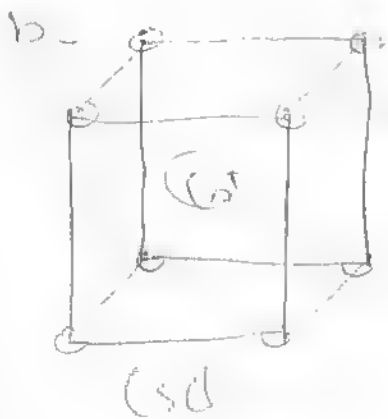
$$a = \frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{O}^{2-}} \Rightarrow r_{\text{Na}^+} = 1,05 \text{ \AA}$$

Exercice 3

a -

$$\frac{\rho_{\text{NaCl}}}{\rho_{\text{CsCl}}} = \frac{1,37}{1,61} = 0,746 \Rightarrow \text{la structure est du type}$$

(sel ou bien type fluorure ($0,432 < \frac{\rho_1}{\rho_2} < 1$))



c -

CsCl

fluorure

$$a\sqrt{3} = 2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})$$

$$a = 3,649 \text{ \AA}$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = (r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-})$$

$$a = 7,296 \text{ \AA}$$

Cs Cl

$$Z = \frac{2,952 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} (3,649 \cdot 10^6)}{172,793}$$

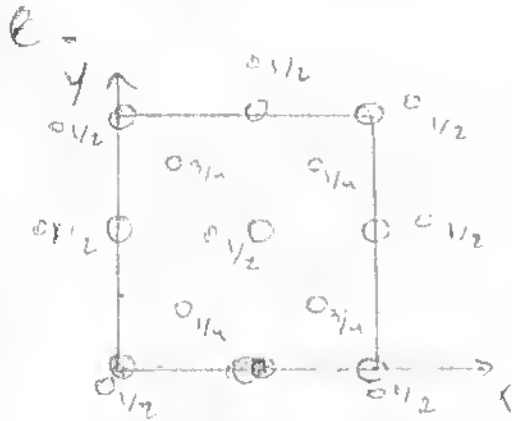
$$= 1,476$$

fluorine

$$Z = \frac{2,952 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} (7,296 \cdot 10^6)}{172,793}$$

$$Z = 4$$

$Z = 1,476$ est rejeté. car si CsCl, Z doit être = 1
donc la structure réelle est la fluorine

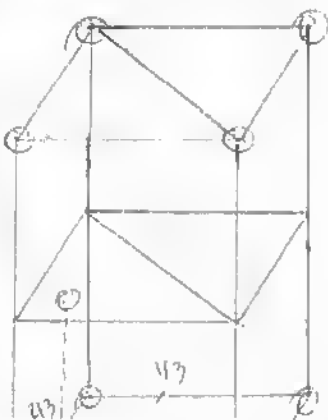


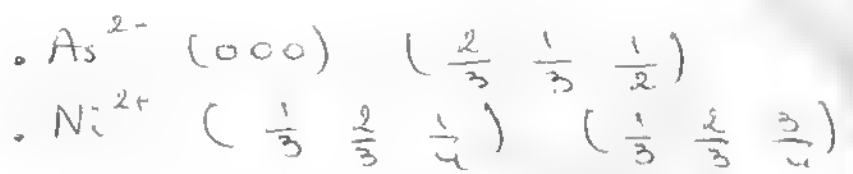
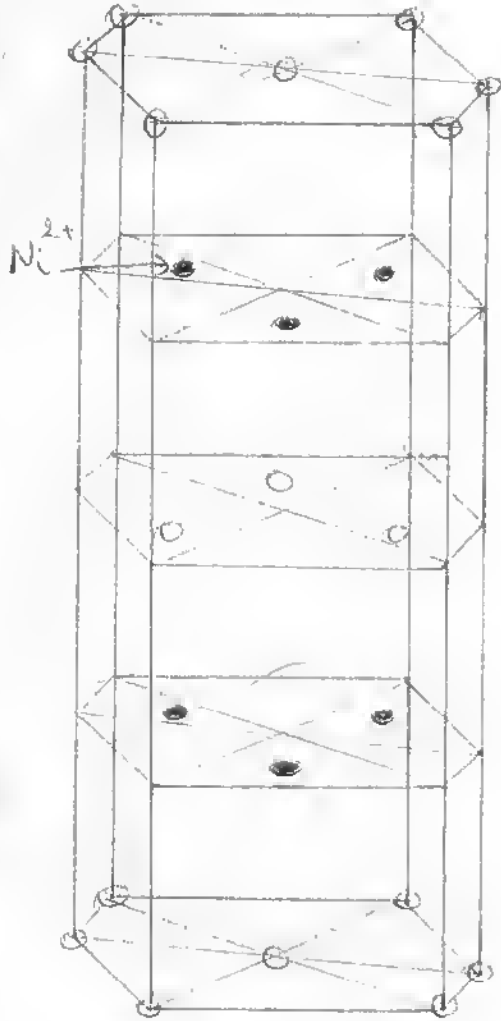
8 -

$A^{x+} B^{y-}$, AB_2 structure type fluorine

La structure est type fluorine donc il sera de formule AB_2 . Le nombre d'anions est le double des cations.
donc l'électronégativité.

Exercice 4.





c. Si on raisonne sur la grande maille
 ions As^{2-} : $12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 6$
 Ni^{2+} : 6

$\Rightarrow 6 \text{ NiAs}$ il ya 6 unités formulaires
 NiAs par maille

- Si on raisonne sur la pseudo maille

$$4 \cdot \frac{1}{6} + 4 \cdot \frac{1}{12} + 1 = 2$$

$$2 \cdot \frac{1}{2} = 2$$

$\Rightarrow 2$ groupe permet formulaires NiAs par
 $Z = 2$ pseudo maille

d.

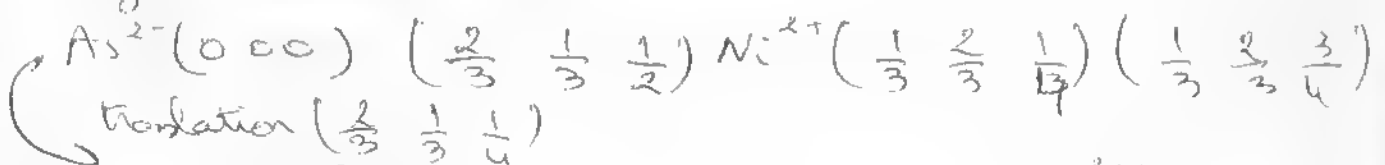
- Les ions Ni^{2+} se trouvent dans les sites octaédriques donc ces ions ont une coordination égal à 6.

- ~~Les ions~~ As^{2-} est entouré par 6 Ni^{2+} donc la coordination égal à 6. \Rightarrow c'est une structure 6-6

e.

$$Z_{\text{maille exag}} = 3 \cdot Z_{\text{pseudo maille}}$$

origine sur As^{2-}



Ex 15

$$A(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{1}{r}$$

$$A(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{1}{r}$$

d)
$$F = \frac{3 \cdot 10^{-22} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 \cdot (1)}{6 \cdot 10^{-22} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^{-22} \cdot \sqrt{3/2}} = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$F_{\text{blind}} = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$F_{\text{if}} > F_{\text{blind}} \rightarrow \text{blind} \rightarrow \text{not} \rightarrow \text{blind} \rightarrow \text{blind}$$

WWW.EASYCOURS.COM